

2/3, BA/2
DIALOG (R) File 352:Derwent WPI
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004033206

WPI Acc No: 1984-178748/198429

XRAM Acc No: C84-075395

XRPX Acc No: N84-133454

Coating compsn. for mfg. optical fibres - comprising oligomer and
monoethylenic unsatd. monomer(s), used in optical communication

Patent Assignee: DESOTO INC (DESP)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 58223638	A	19831226	JP 82105224	A	19820618	198429 B
JP 89019694	B	19890412				198918

Priority Applications (No Type Date) : JP 82105224 A 19820618; JP 88152066 A 19820629

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 58223638	A		6		

Abstract (Basic) : JP 58223638 A

Coating compsn. capable of being hardened with radiation, comprises
(I) oligomer contg. at least one of amide, urea and urethane in polymer
chain, and in which urethane and the bond between these gps. contains
at least one of the structures of polyalkylene polyether, polyalkylene
polysulphide, and polyalkylene polyester, and also which has
monoethylenic unsatd. polymerisable gp. on the terminal end of the
polymer chain; (II) 20-50wt. % of monoethylenic unsatd. monomer of which
the homopolymer has a tg below 10 deg. C; (III) 2-20wt. % of
monoethylenic unsatd. monomer capable of forming a strong hydrogen bond.

USE - For optical communications. 0/0

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平 1-19694

⑮ Int. Cl. 4

C 09 D 3/48
C 03 C 25/02識別記号
P D C庁内整理番号
7038-4J
B-8821-4G

②④公告 平成1年(1989)4月12日

発明の数 1 (全6頁)

⑭発明の名称 コーティング組成物

⑰特 願 昭57-105224

⑱公 開 昭58-223638

⑲出 願 昭57(1982)6月18日

⑳昭58(1983)12月26日

⑳発 明 者 ロバート・イー・アンセル
アメリカ合衆国イリノイ州ホフマン・イーステイツ・ワールドウェル・レーン533

㉑出 願 人 デソト・インコーポレーテッド
アメリカ合衆国イリノイ州デス・プレインズ・サウス・マウント・プロスペクト・ロード1700

㉒代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外4名
審 査 官 橋 本 伝 一

1

㉓特許請求の範囲

- 1 放射線硬化型コーティング組成物において、
- ① 高分子鎖中にアミド、尿素、ウレタンから選ばれた1種以上の基を含み、これ等の基の間の結合がポリアルキレンポリエーテル、ポリアルキレンポリサルファイド、ポリアルキレンポリエステルから選ばれた1種以上の構造を含み、かつ該高分子鎖の末端にモノエチレン性不飽和重合性基を結合したオリゴマー、
- ② 組成物の20~50重量%の、そのホモポリマーのガラス転位温度が10℃以下のモノエチレン性不飽和モノマー、および
- ③ 組成物の2~20重量%の強い水素結合を形成し得るモノエチレン性不飽和モノマー
- からなることを特徴とするコーティング組成物。
- 2 開始剤および/または光増感剤を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の放射線硬化型コーティング組成物。

発明の詳細な説明

本発明は放射線で硬化することにより、柔軟にして強靱な硬化フィルムを与えるコーティング組成物に関する。

最近、光ファイバーは通信に用いられる光の伝送のために重要となってきた。このファイバーは、表面を保護し、強度を保持し、機械的に動かすときのマイクロベンディングを防ぐため、またコートしたファイバーが温度変化を受けたときの

2

マイクロベンディングを防ぐためコーティングが施される。これ等の複雑な特性を満たすためには特殊なコーティングが要求される。すなわち、柔軟さと強靱さの両方が要求される。その上、この強靱さは堅さを伴わず達成されなければならない。堅さがあるとコーティング材が低温になった時マイクロベンディングの原因となるからである。

従来、光ファイバー用ガラスファイバーのコーティング組成物としては熱硬化型シリコン樹脂が使用されてきたが、シリコン樹脂の硬化速度が遅いためガラスファイバーのコーティングの生産性を上げることが難しいこと、およびシリコン樹脂のみの一層コーティングでは柔軟さはあるが強靱さはないためさらにその外側にナイロン等の保護層が必要である。このため、これ等のシリコン樹脂の欠点を克服するため放射線硬化型コーティング組成物の研究が行なわれてきたが、十分満足するものは得られなかった。従来の放射線硬化型コーティング組成物は硬化すると固いものとなる。勿論これ等のコーティング組成物に、そのポリマーのガラス転位温度(T_g)が低い放射線硬化型モノマーを多量に配合して放射線硬化すると、比較的軟い被覆層を形成することができるが強度は弱くなり強靱さにも乏しい。

本発明者は、放射線硬化により柔軟さと強靱さを兼ね備えかつ硬化速度が大きいこと、ガラスフ

アイバーのコーティングの生産性を非常に高めることができる組成物を開発することを目的として鋭意研究の結果、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は放射線硬化型コーティング組成物において、主として次の3成分よりなる組成物である。その成分は、

① 高分子鎖中にアミド、尿素、ウレタンから選ばれた一種以上の基を含みこれ等の基の間の結合がポリアルキレンポリエーテル、ポリアルキレンポリサルファイド、ポリアルキレンポリエ

ステルから選ばれた1種以上の構造を含み、かつ該高分子鎖の末端にモノエチレン性不飽和重合性基を結合したオリゴマー、

② 組成物の全重量の20～50%のそのホモポリマーのTgが10℃以下のモノエチレン性不飽和モノマー、および

③ 組成物の全重量の2～20%の強い水素結合を形成し得るモノエチレン性不飽和モノマー、からなることを特徴とする。これ等の成分の組合せにより、光ファイバー用コーティング材として必要な、柔軟さと強靱さを共に満足し、かつ放射線による硬化速度が速い組成物を与える。このため、これ等の組成物は光ファイバー用ガラスファイバー上に一層のみのコーティングによつても十分ガラスファイバーを保護することも可能である。勿論、必要に応じ二層のコーティングも可能である。

本発明におけるこれ等の成分は、次のような点で特徴づけられるものである。第1成分としてのオリゴマーは、

(イ) エチレン性不飽和基が適度に配置されるために、オリゴマーの平均分子量は一般的に2000～8000、好ましくは2500～6000である。もし分子量が2000未満であれば硬化したコーティング組成物は硬くなり、また分子量が8000をこえるならば軟らか過ぎて適当でない。

(ロ) オリゴマーの分子鎖中にアミド、尿素、ウレタンから選ばれた一種以上の基を、平均的には200～1000、好ましくは300～900、更に好ましくは400～600の分子量当り1つ含んでいる。好ましい基はウレタン基であるが、アミド、尿素基も有用である。これ等の基が強靱さを生ずる。

(ハ) オリゴマーの40～90重量%、好ましくは50～

75重量%が、アルキレンの炭素数が通常2～6、好ましくは2～4のポリアルキレンポリエーテル、ポリアルキレンポリサルファイド、ポリアルキレンポリエステルより選ばれた部分からなり、これ等の分子量は一般的には300～2000、好ましくは600～1200である。この構造を有することにより硬化したコーティング組成物に適当な伸びを与え、かつ熱的变化や機械的刺激によつてガラスファイバーに伝えられる圧力を吸収することができる。

(ニ) オリゴマーの各末端はモノエチレン性不飽和重合性基で停止されている。好ましくはアクリル基が望ましい。

本発明における第2成分としてのモノエチレン性不飽和モノマーは組成物の全重量の20～50%、好ましくは25～40%含まれており、そのホモポリマーのTgが10℃以下、好ましくは0℃以下である。

後述の通り、紫外線硬化の場合にはアクリルモノマーが、本目的に最も良い。しかし紫外線以外の他の放射線を用いると、すべての種類の不飽和化合物を用いることができる。第二成分は硬化物を柔軟くするために、Tgの低いモノマーを使用する必要がある。紫外線硬化の場合にはアルキル基の炭素数が2～4のアクリル酸フェノキシアルキル、例えばフェノキシエチルアクリレートが好ましいが、それ以外にアクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸の2-ブトキシエタノールあるいは2-エトキシエタノールのエステルもまた有用である。紫外線以外の放射線を用いるときは、対応するメタクリル酸エステル、クロトン酸エステル、マレイン酸エステル等も有用である。

本発明における第3成分としての強い水素結合を形成し得るモノエチレン性不飽和モノマーは組成物の全重量の2～20%、好ましくは3～10%含まれる。この水素結合モノマーは伸びの力を不当に減少させることなく、限定された強さを与える一種の弱い架橋を作る役割をはたす。通常の架橋剤では強さを与える伸びを著しく低下させ、コーティング材は低温で過度に硬くなり、熱的に収縮するにつれファイバーを鋭く曲げ、低温でのマイクロベンディングの原因となり光損失の原因となるが水素結合モノマーの使用はこの欠点を解消す

る。望ましい水素結合は、電子受容体あるいは電子供与体として作用するモノマーを使うことにより達成されうるが電子受容体が好ましい。ビニルピロリドンが好ましいが、ジアセトンアクリルアミド、イソブトキシメチルアクリルアミド、アクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、アクリル酸、イタコン酸、ジメチルアミノエチルアクリレート等が他の有用なモノマーである。

以上説明した3成分が本発明におけるコーティング組成物の主成分である。勿論、本組成物に更に開始剤および/または増感剤を必要に応じて添加して用いることができる。特に紫外線で硬化する場合には開始剤および/または増感剤を用いることが好ましい。開始剤および/または増感剤は通常用いられるものであり特に制限はない。

本発明のオリゴマーの製造法の例を以下に説明する。

両末端にイソシアネート基を結合させたポリウレタンをイソシアネートと当量のヒドロキシアルキルアクリレートと反応させる。また別の方法としては、両末端にイソシアネート基を結合させたポリウレタンと2分の1当量のヒドロキシアルキルアクリレートとを反応させた後、未反応のイソシアネート基を、ジオール、ジアミン、アミノアルコール、ジチオール、二塩基酸、およびヒドロキシカルボン酸の如き二価の鎖延長剤でカップリングさせる。このようなジオールの例としては、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ポリアルキレンジオール、ポリオキシアルキレンジオール等が、ジアミンの例としては、エチレンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、1, 6-ヘキサレンジアミン、ポリアルキレンジアミン、ポリオキシアルキレンジアミン等が、アミノアルコールの例としては、エタノールアミン、モノメチルエタノールアミン等が、ジチオールの例としては、1, 6-ヘキサジチオール、ポリアルキレンジチオール等が、二塩基酸としては、こはく酸、アジピン酸、マロン酸等が、ヒドロキシカルボン酸としては、グリシンやアラニン等が挙げられる。

勿論、上記以外の方法で合成することも可能である。

本発明の組成物は種々のタイプの放射線、例えばβ線、電子線および化学線照射、特に紫外線に

より硬化する。これ等のコーティング組成物を用いてガラスファイバーにコーティングし硬化する方法は、通常の方法例えばDT2459320、特開昭53-139545号、などに示された方法で行なうことができる。これ等の方法でガラスファイバーにコーティングして紫外線照射により硬化する場合、ガラスファイバーの線引き速度は3~5m/secと非常に速くシリコン樹脂を用いた場合の通常3~5倍と優れている。また、本組成物のガラスファイバー上へのコーティングは一層のコーティングで十分である。勿論、二層コーティングで使用しても良い。得られた光ファイバーの性能はシリコン樹脂でコーティングした場合と比較し性能的には同等以上で非常に優れており、十分実用的価値を有するものである。

実施例 1

攪拌器を備えた反応容器に、4モル(1064g)の4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、2gのジブチル錫ジラウレート(ポリオールに対して0.1%)および1gの2, 6-ジ・ターシャリブチル4-メチルフェノールを仕込んだ。これに分子量1000のポリオキシプロピレングリコール2モル(2000g)を4時間に亘って添加した。発熱反応で温度が上昇するが、約65℃になつたらこの温度に保持した。ポリオールの添加が完全に終わった後も1/2時間攪拌を続け、その後2モル(232g)の2-ヒドロキシエチルアクリレートを1/2時間に亘って添加した。この結果50%はアクリレート基で停止し、50%はイソシアネート基で停止したポリウレタンが合成された。

ポリオキシプロピレンジアミン1モル(230g)と402.5gのN-ビニルピロリドンを予備混合した。更に、これを1857.5gのフェノキシエチルアクリレートに加え、この混合物を素早く約65℃に保持した反応器中の先に合成したポリウレタンに添加した。この添加は温度が80℃をこえない程度の速さで行なうが、添加速度を速めるため冷却して行なつてもよい。イソシアネートの反応は選択的でアクリル官能基は既に形成されたウレタンの水素原子とは反応しない。添加が完了すると反応は終了した。3%ジェットキシアセトフェノン(組成物重量基準)を添加するがこれは光開始剤として働く。最終生成物は5ミクロンのフィルターを通した後、貯蔵し、使用に供せられる。使用

の際は、液状コーティング材組成物をガラス・フアイバーに塗布し、紫外線を照射して硬化する。オーバーコーティングが通常さらに施される。

本組成物の物性値を次に示す。

比重 1.08

粘度 10000cps(at25°C)

硬化したフィルムの物性値を次に示す。

本組成物のフィルム

シリコン樹脂 (sylgard184)

引張り強度 (psi) 600 740

破断伸び (%) 180 96

モジュラス (2.5%) (psi) 600 400

Tg(°C) -20 -123

フィルム厚さ: 75μM

測定温度: 12°C

実施例 2

攪拌器を備えた反応容器に、5 モル (1050 g) のトリメチルヘキサジイソシアナート、1288 g の2-エチルヘキシルアクリレート0.2 g のジブチル錫ジラウレートおよび1 g のフェノチアジンを仕込んだ。これに、2 モル (232 g) のヒドロキシエチルアクリレートを添加し、30分間必要に応じて加熱又は冷却することによって50°Cに保持した。次いで4 モル (1720 g) のポリオキシプロピレンジアミンを温度が90°Cをこえない速さで添加した。この際添加速度を速めるため冷却して行なってもよい。ジアミンの添加終了後、全体を冷却した。

この様にして合成した組成物は、アクリレート基で停止したポ尿素オリゴマーを全体の70重量%含んでいた。

次いで、上記で得られたポリ尿素1000 gに260 gのフェノキシエチルアクリレートおよび140 gのジアセトンアクリルアミドを添加し、更に光開始剤を1~5% (組成物重量基準) 混合し、目的の組成物を得た。

これを硬化したフィルムの物性値を次に示す。

引張り強度 (psi) 500

破断伸び (%) 200

モジュラス (2.5%) (psi) 450

フィルム厚さ: 75μM

測定温度: 25°C

実施例 3

攪拌器、窒素供給口および反応水を除去する凝

縮器を備えた反応器に1 モル (2000 g) のポリオキシプロピレンジアミン、2 モル (232 g) のヘキサメチレンジアミン並びに2 モル (376 g) のアゼライン酸を仕込んだ。4 モル (72 g) の水が除去されるまで該混合物に180°Cで窒素を吹き込んだ。反応混合物を60°Cに冷却し、2 モル (256 g) のブチルアクリレートを加え60°Cで2時間反応し、ブチルアクリレートとアミノ基とのマイケル付加反応 (Micheal addition) を完結させた。

この様にして第2級アミンで停止したポリアミドを製造した。

このポリアミドに2 モル (310 g) のイソシアノエチルメタクリレートを温度が80°Cをこえない程度の速度でゆつくりと加えた。反応完結後、1500 gのエトキシエチルアクリレートと550 gのイソブトキシメチルアクリルアミドを添加し、2 gのフェノチアジンを加え目的の組成物を得た。

これを硬化したフィルムの物性値を次に示す。

引張り強度 (psi) 500

破断伸び (%) 200

モジュラス (2.5%) (psi) 500

フィルム厚さ: 75μM

測定温度: 25°C

実施例 4

攪拌器を備えた反応容器に、4 モル (1064 g) の4, 4'-メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート)、2 gのジブチル錫ジラウレート (ポリオールに対して0.1%) および1 gの2, 6-ジ・ターシャリブチル 4-メチルフエノールを仕込んだ。これに4時間に亘って2 モル (2000 g) の分子量1000の水酸基で停止されたポリエチレンアジベートを添加した。反応温度は65°Cまで上昇させ、かつ65°Cで維持した。ポリオールの添加が完全に終わった後も1/2時間攪拌を続け、2 モル (232 g) の2-ヒドロキシエチルアクリレートを1/2時間に亘って添加した。この結果として、50%がアクリレート基で停止し、50%はアクリレート基で停止し、50%はイソシアネート基で停止したポリウレタンが合成された。

ポリオキシプロピレンジアミン1 モル (230 g) と402.5 gのN-ビニルピロリドンを予備混合した。この混合物を1857.5 gのフェノキシエチルアクリレートに加え、更に混合物を素早く約65°Cの反応器に保存してある先に合成したアクリレート

イソシアネートに添加した。この添加は温度が80℃をこえない程度の速さで行なうが、添加速度を速めるために冷却を行なってもよい。イソシアネートの反応は選択的でアクリル官能基は既に形成されたウレタンの水素原子と反応しない。添加が完了すると、反応は終了した。反応終了後、光開始剤として作用する3%のジエトキシアセトフェノンを(組成物重量基準)添加した。最終生成物は5ミクロンのフィルターを通した後、貯蔵し、使用に供した。

これを硬化したフィルムの物性値を次に示す。

引張り強度 (psi)	600
破断伸び (%)	180
モジュラス (2.5%) (psi)	600
フィルム厚さ: 75μM	
測定温度: 25℃	

実施例 5

攪拌器を備えた反応容器に、4モル(1064g)の4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、2gのジブチル錫ジラウレートと1gの2, 6-ジ・ターシャリーブチル4-メチルフェノールを加えた。4時間に亘り2モル(2000g)のポリオキシプロピレングリコール(分子量1000)を添加した。発熱反応のため温度が上昇するが65℃に維持した。反応完結後更に1/2時間保持した後2モル(232g)の2-ヒドロキシエチルアクリレートに亘り1/2時間添加した。この結果、50%がアクリレート基で停止し50%はイソシアネート基で停止したポリウレタンが合成された。

1モル(250g)のテトラプロピレングリコールを先に合成したウレタン中に65℃以上の温度で添加した。イソシアネート反応が完結する迄、65℃以上の温度にて約1時間保持した。この反応の完結は反応物の赤外吸収スペクトルを測定することにより確認した。

反応完結後、407gのN-ビニルピロリドンと1860gのフェノキシエチルアクリレートを加えた。最後に、全組成物に対し3重量%のジエトキシアセトフェノールを加えた。最終生成物は5ミクロンのフィルターを通した後、貯蔵し使用に供した。

これを硬化したフィルムの物性値を次に示す。

引張り強度 (psi)	600
-------------	-----

破断伸び (%)	170
モジュラス (2.5%) (psi)	650
フィルム厚さ: 75μM	
測定温度: 25℃	

5 実施例 6

攪拌器を備えた反応容器に4モル(1064g)の4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、2gのジブチル錫ジラウレートおよび1gの2, 6-ジターシャリーブチル4-メチルフェノールを仕込んだ。これに、前もってプロピレンオキシドを反応させて末端を水酸基としたポリサルファイド2モル(2400g)を4時間に亘りて添加した。発熱反応で温度が上昇するが約65℃になつたらこの温度に保持した。ポリオールは15 加が完全に終った後、1/2時間攪拌を続け、その後2モル(232g)の2-ヒドロキシエチルアクリレートに亘り1/2時間添加した。この結果、50%はアクリレート基で停止し、50%はイソシアネート基で停止したポリウレタンが合成された。

20 ポリオキシプロピレングリコール1モル(230g)と402.5gのN-ビニルピロリドンを予備混合した。更に、これを1857.5gのフェノキシエチルアクリレートに加え、得られた混合物を素早く約65℃に保持した先に合成したポリウレタンに添加した。この添加は温度が80℃をこえない程度の速さで行なうが添加速度を速めるため冷却して行なつてもよい。イソシアネートの反応は選択的でアクリル官能基は既に形成されたウレタンの水素原子とは反応しない。

30 添加が終了すると反応が終了した。光開始剤として働く3%ジエトキシアセトフェノール(組成物重量基準)を添加した。最終生成物は5ミクロンのフィルターを通した後、貯蔵し使用に供せられた。

35	これを硬化したフィルムの物性値を次に示す。
	引張り強度 (psi) 600
	破断伸び (%) 190
	モジュラス (2.5%) (psi) 650
	フィルム厚さ: 75μM
40	測定温度: 25℃

試験例 1

実施例1の組成物を用いてガラスファイバーにコーティングした時の光ファイバーに光損失のデータを示す。

11

12

温度	光損失 (dB/km)
+60°C	0
+20°C	0
-20°C	0
-60°C	0.1
ガラスファイバー：	
グレイデットインデックスファイバー	
コア径	50 μ M
外 径	125 μ M

コーティング組成物は50 μ Mの厚さにコーティングした。硬化条件は3.5Joule / cm²のUV Energyを用い硬化した。

試験例 2

5 実施例2-6の組成物を用いて、実施例7と同様にガラスファイバーにコーティングした時の光ファイバーの光損失は実施例7と同一であつて実用上問題はなかつた。